

Request Form for Translation

Translation Branch
The world of foreign prior art to you.
Translations

U. S. Serial No. : 09/904514
Requester's Name: Weiner Laura
Phone No. : 308-4396
Fax No. : _____
Office Location: EP38210
Art Unit/Org. : 1745
Group Director: _____
Is this for Board of Patent Appeals? _____

PTO 2003-3645

S.T.I.C. Translations Branch

Date of Request: 5/21/03
Date Needed By: 6/4/03
(Please do not write ASAP-indicate a specific date)

Phone: 308-0881
Fax: 308-0989
Location: Crystal Plaza 3/4
Room 2C01

SPE Signature Required for RUSH: _____

Document Identification (Select One):

** (Note: Please attach a complete, legible copy of the document to be translated to this form) **

1. ☒ Patent Document No. 08-124597
Language Japanese
Country Code JP
Publication Date 5/17/96
(filled by STIC)
No. of Pages _____
Article _____
Author _____
Language _____
Country _____
Other _____
Type of Document _____
Country _____
Language _____

RECEIVED
2003 MAY 1 PM 12:39
TRANSLATIONS DIVISION
USPTO SCIENTIFIC LIBRARY

Document Delivery (Select Preference):

Delivery to nearest EIC/Office Date: 6-2-03 (STIC Only)
Call for Pick-up Date: _____ (STIC Only)
Fax Back Date: _____ (STIC Only)

STIC USE ONLY

Processor: KPM
Date assigned: 5/21/03
Date filled: 5/21/03
Equivalent found: NO (Yes/No)

Doc. No.: _____
Country: _____

Remarks: _____

Translation

Date logged in: 5.27.03
PTO estimated words: _____
Number of pages: 23
In-House Translation Available: _____
In-House: _____ Contractor: _____
Translator: _____ Name: DW
Assigned: _____ Priority: 1
Returned: _____ Sent: 5.27.03
Returned: 5.30.03

To assist us in providing the most cost effective service, please answer these questions:

Will you accept an English Language Equivalent?
_____ (Yes/No)

Will you accept an English abstract?
_____ (Yes/No)

Would you like a consultation with a translator to review the document prior to having a complete written translation?
_____ (Yes/No)

WEST[Generate Collection](#)[Print](#)**Search Results - Record(s) 1 through 2 of 2 returned.**☐ 1. Document ID: JP 08124597 A

L2: Entry 1 of 2

File: JPAB

May 17, 1996

PUB-NO: JP408124597A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 08124597 A

TITLE: SOLID ELECTROLYTIC SECONDARY CELL

PUBN-DATE: May 17, 1996

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

JINNO, MARUO

YAMAZAKI, MIKIYA

NOGAMI, MITSUZO

NISHIO, KOJI

SAITO, TOSHIHIKO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SANYO ELECTRIC CO LTD

APPL-NO: JP06287323

APPL-DATE: October 26, 1994

INT-CL (IPC): H01 M 10/36; H01 M 4/02

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a solid electrolytic secondary cell improving a charge/discharge characteristic and charge/discharge cycle characteristic.

CONSTITUTION: In a solid electrolytic secondary cell comprising a positive electrode, negative electrode using a carbon material capable of storing/releasing a lithium ion to serve as the electrode material and a high polymer solid electrolyte, a lithium ion permeable carbon thin film is formed in a surface of the negative electrode. In this way, connectability of an interface between the negative electrode and the high polymer solid electrolyte is improved.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Sequences	Attachments
Draw	Desc	Image							

KWC

☐ 2. Document ID: JP 08124597 A

L2: Entry 2 of 2

File: DWPI

May 17, 1996

DERWENT-ACC-NO: 1996-292834

DERWENT-WEEK: 199630

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Solid electrolyte sec. battery with good charging and discharging properties
- comprising cathode, carbon-based anode which can occlude and release lithium ions,
and lithium salt of fluorine-contg. Lewis acid

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

CODE

SANYO ELECTRIC CO LTD

SAOL

PRIORITY-DATA: 1994JP-0287323 (October 26, 1994)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO

PUB-DATE

LANGUAGE

PAGES

MAIN-IPC

JP 08124597 A

May 17, 1996

005

H01M010/36

APPLICATION-DATA:

PUB-NO

APPL-DATE

APPL-NO

DESCRIPTOR

JP 08124597A

October 26, 1994

1994JP-0287323

INT-CL (IPC): H01 M 4/02; H01 M 10/36

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 08124597A

BASIC-ABSTRACT:

The solid electrolyte sec. battery is composed of a positive electrode, a cathode of C-based material which can occlude and release Li ions, and a polymer electrolyte, e.g., a Li salt of F-contg. Lewis acid. The Li permeable C thin film is formed on the surface of the cathode.

ADVANTAGE - The battery has good charging and discharging characteristics, since it has good joining property at the interface between cathode and polymer solid electrolyte.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/5

TITLE-TERMS: SOLID ELECTROLYTIC SEC BATTERY CHARGE DISCHARGE PROPERTIES COMPRISE CATHODE CARBON BASED ANODE CAN OCCLUDE RELEASE LITHIUM ION LITHIUM SALT FLUORINE CONTAIN LEWIS ACID

DERWENT-CLASS: A85 L03 X16

CPI-CODES: A12-E06; L03-E01B3; L03-E01C;

EPI-CODES: X16-B01F1;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1] 018 ; P0000 Polymer Index [1.2] 018 ; ND01 ; Q9999 Q7341 Q7330 ; K9483*R

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1996-093312

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1996-246125

Full	Title	Citation	Front	Review	Classification	Date	Reference	Sequences	Attachments
Drawl Desc	Image								

KWC

Generate Collection

Print

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-124597

(43) 公開日 平成8年(1996)5月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 10/36	A			
4/02	D			

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-287323

(22) 出願日 平成6年(1994)10月26日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 発明者 神野 丸男

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 山崎 幹也

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 野上 光造

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松尾 智弘

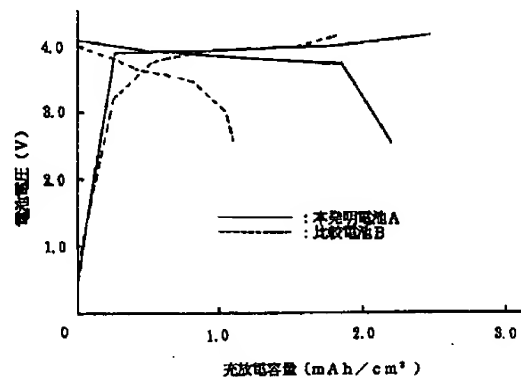
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質二次電池

(57) 【要約】

【構成】正極と、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な炭素材料を電極材料とする負極と、高分子固体電解質とを備えた固体電解質二次電池であって、前記負極の表面にリチウムイオン透過性の炭素薄膜が形成されている。

【効果】負極と高分子固体電解質との界面の接合性が良いので、充放電特性及び充放電サイクル特性に優れる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】正極と、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な炭素材料を電極材料とする負極と、高分子固体電解質とを備えた固体電解質二次電池であって、前記負極の表面にリチウムイオン透過性の炭素薄膜が形成されていることを特徴とする固体電解質二次電池。

【請求項2】前記炭素薄膜が非晶質な炭素からなる薄膜である請求項1記載の固体電解質二次電池。

【請求項3】前記非晶質な炭素からなる薄膜の膜厚が0.25～1.0μmである請求項2記載の固体電解質二次電池。

【請求項4】前記高分子固体電解質が、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド又はポリエチレンイミンに、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、ヘキサフルオロアンチモン酸リチウム及びヘキサフルオロヒ酸リチウムから選ばれたフッ素含有ルイス酸のリチウム塩、又は、過塩素酸リチウムを混合したものである請求項1～3のいずれかに記載の固体電解質二次電池。

【請求項5】前記高分子固体電解質が非プロトン性の溶媒を含有するゲル状固体電解質である請求項1～3のいずれかに記載の固体電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な炭素材料を電極材料とする負極を備えた固体電解質二次電池に係わり、詳しくは、充放電特性及び充放電サイクル特性に優れた固体電解質二次電池を提供することを目的とした、負極と固体電解質との接合性（密着性）の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、液体電解質に代えて固体電解質を使用した固体電解質二次電池が、液洩れの心配が無く、ポジションフリーであることから、注目されている。

【0003】しかしながら、固体電解質の導電率は液体電解質のそれに比べて格段低い。また、固体電解質は、電極、とりわけ負極との接合性が良くないために、両者の界面の抵抗が大きく、しかも充放電サイクルを繰り返すとこの界面に不純物が次第に蓄積して、この抵抗がさらに大きくなる。

【0004】最近、固体電解質の導電率については、ゲル化などによりかなり改善されてきているが、固体電解質と負極との接合性については、未だ有効な改善策が見出されていない。

【0005】このため、従来の炭素材料を負極材料とする固体電解質二次電池は、充放電特性、とりわけ大電流での充放電特性、及び充放電サイクル特性が液体電解質を使用したこの種の二次電池に比べてかなり劣ってお

り、このことが固体電解質二次電池の実用化を図る上で大きなネックになっていた。

【0006】本発明は、以上の事情に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、充放電特性及び充放電サイクル特性に優れた固体電解質二次電池を提供するにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係る固体電解質二次電池（以下、「本発明電池」と称する。）は、正極と、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な炭素材料を電極材料とする負極と、高分子固体電解質とを備えた固体電解質二次電池であって、前記負極の表面にリチウムイオン透過性の炭素薄膜が形成されてなる。

【0008】本発明電池の正極は、リチウムイオンを繰り返し吸蔵及び放出することが可能なものであれば特に限定されない。かかる正極に使用する活物質としては、リチウム含有マンガン酸化物（ LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 など）；リチウム含有ニッケル酸化物（ LiNiO_2 など）；リチウム含有コバルト酸化物（ LiCoO_2 など）；マンガン、ニッケル及びコバルトの遷移金属を少なくとも2種含有するリチウム含有遷移金属複合酸化物（ $\text{Li}_2\text{NiCoO}_4$ など）が例示される。

【0009】負極の電極材料として使用するリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な炭素材料としては、黒鉛、コークス、有機物焼成体などの結晶質な炭素が好適なものとして挙げられ、容量が大きい点で黒鉛が特に好ましい。

【0010】負極の表面に形成する炭素薄膜は、特に限定されないが、膜の平坦性に優れるとともに、リチウムイオンの透過性に優れる非晶質な炭素（アモルファスな炭素）からなる薄膜が好ましい。この理由は、結晶質な炭素からなる薄膜は表面の平坦性にやや劣るので、非晶質な炭素に比べて高分子固体電解質との接合性が良くないとともに、充放電時に結晶質な炭素の層間にリチウムがインターカレートして蓄積され、炭素薄膜の表面にリチウムが電析してデンドライトが生じる虞れがあるからである。

【0011】非晶質な炭素で炭素薄膜を形成する場合の炭素薄膜の好適な膜厚は0.25～1.0μmである。炭素薄膜の膜厚がこの範囲を外れると、後記する実施例にみるように、充放電サイクル特性が悪くなる。

【0012】上記高分子固体電解質（Polymer Electrolyte）の代表的なものとしては、ポリエチレンオキシド（PEO）、ポリプロピレンオキシド（PPO）、ポリエチレンイミン（PEI）等の高分子化合物に、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム（ LiCF_3SO_3 ）、ヘキサフルオロリン酸リチウム（ LiPF_6 ）、テトラフルオロホウ酸リチウム（ LiBF_4 ）、ヘキサフルオロアンチモン酸リチウム（ LiS

3

bF₆）、ヘキサフルオロヒ酸リチウム(LiAsF₆)等のフッ素含有リチウム酸のリチウム塩又は過塩素酸リチウム(LiClO₄)を混合したものが挙げられるが、特にこれらに限定されない。

【0013】上記高分子固体電解質に、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル等の非プロトン性の溶媒を含浸させて、ゲル化してもよい。ゲル化により高分子固体電解質の導電率を高めることができる。

【0014】

【作用】炭素材料を電極材料とする表面に凹凸を有する負極の該表面にリチウムイオン透過性の炭素薄膜が形成されて該表面が平坦化されているので、負極と高分子固体電解質との接合性乃至密着性が向上し、両者の界面の抵抗が小さくなる(充放電特性の向上)。また、両者の界面に不純物(抵抗体)が生成しにくくなるため、充放電を繰り返しても両者の界面の抵抗が増大しにくくなる(充放電サイクル特性の向上)。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0016】(実施例)

〔正極の作製〕正極活物質としてのコバルト酸リチウム(LiCoO₂)粉末と、導電剤としての炭素粉末と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、重量比85:10:5で混合し、得られた混合物をドクターブレード法にて正極集電体(フェライト系ステンレス鋼)に塗布した後、150°Cで2時間乾燥して厚さ約90μm、直径10mmの円形フィルム状の正極を作製した。

【0017】〔負極の作製〕黒鉛粉末(平均粒径:10μm)と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、重量比95:5で混合し、得られた混合物をドクターブレード法にて負極集電体(フェライト系ステンレス鋼)に塗布した後、150°Cで2時間乾燥して厚さ約70μm、直径10mmの円形フィルム状の負極を作製した。

【0018】次いで、下記の表1に示す条件でスパッタリングを行って、負極の表面に非晶質な炭素からなる膜厚1.0μmの炭素薄膜を形成した。

【0019】

【表1】

4

到達真空度	2×10 ⁻⁷ Torr
Arガス圧	1.5×10 ⁻² Torr
基板温度	室温
RFパワー	100W
スパッタリングレート	120Å/分

【0020】〔高分子固体電解質の作製〕エチレンカーボネート400mlとジメチルカーボネート600mlとの混合溶媒1000mlにLiClO₄を1モル溶かした溶液3重量部に、ポリエチレンオキシド1重量部を浸漬して、厚さ約100μm、直径10mmの円形フィルム状の高分子固体電解質(ゲル状固体電解質)を作製した。

【0021】〔電池の作製〕上記の正極、負極及び高分子固体電解質を使用して扁平型の本発明電池A(固体電解質二次電池)を組み立てた(電池寸法:厚さ1.6mm、直径20mm)。

【0022】図1は、組み立てた本発明電池Aを模式的に示す断面図であり、図示の本発明電池Aは、正極1、負極2、これら両電極1、2を互いに離間する高分子固体電解質3、正極缶4、負極缶5、正極集電体6、負極集電体7及びポリプロピレン製の絶縁バックリング8などからなる。

【0023】正極1及び負極2は、高分子固体電解質3を介して対向して正負両極缶4、5が形成する電池ケース内に収納されており、正極1は正極集電体6を介して正極缶4に、また負極2は負極集電体7を介して負極缶5に接続され、電池内部に生じた化学エネルギーを正極缶4及び負極缶5の両端子から電気エネルギーとして外部へ取り出し得ようになっている。

【0024】(比較例)負極の表面に炭素薄膜を形成しなかったこと以外は実施例と同様にして、比較電池Bを組み立てた。

【0025】〈アレニウスプロット〉本発明電池A及び比較電池Bの充電状態(負極にC₆Liが生成した状態)におけるアレニウスプロットを図2に示す。図2は、縦軸に導電率ρ(S/cm)の常用対数(log ρ)を、また横軸に1000/T(T:絶対温度)をとって示したものである。図2に示すように、負極の表面に炭素薄膜を形成した本発明電池Aは、負極の表面に炭素薄膜を形成しなかった比較電池Bに比べて、測定温度にかかわらず導電率が総じて高い。これは、炭素薄膜の形成により、負極と高分子固体電解質との界面の抵抗が減少したためと考えられる。

【0026】〈各電池の充放電特性〉本発明電池A及び比較電池Bを、温度25°Cにて、電流密度500μA/cm²で4.20Vまで充電した後、電流密度500μA/cm²で2.50Vまで放電して、各電池の充放電特性を調べた。結果を図3に示す。

10

20

30

40

50

5

【0027】図3は、各電池の充放電特性を、縦軸に電池電圧(V)を、また横軸に充放電容量(mAh/cm^2)をとって示したグラフである。図3より、本発明電池Aは比較電池Bに比べて、充放電特性に優れていることが分かる。

【0028】〈各電池の充放電サイクル特性〉本発明電池A及び比較電池Bについて、温度 25°C にて、電流密度 $500\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で4.20Vまで充電した後、電流密度 $500\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で2.50Vまで放電する工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を行い、各電池の充放電サイクル特性を調べた。結果を図4に示す。

【0029】図4は、各電池の充放電サイクル特性を、縦軸に放電容量(mAh/cm^2)を、また横軸にサイクル数(回)をとって示したグラフである。図4より、本発明電池Aは、比較電池Bに比べて、充放電サイクル特性に優れていることが分かる。

【0030】〈炭素薄膜の膜厚と充放電サイクル特性の関係〉負極の表面に形成する炭素薄膜の膜厚を、0.25 μm 、0.5 μm 、0.75 μm 、1.25 μm 又は1.5 μm としたこと以外は実施例と同様にして、固体電解質二次電池を作製した。

【0031】次いで、先と同じ条件の充放電サイクル試験を行って、各電池の初期容量に対する50サイクル目の容量維持率(%)を求めた。結果を図5に示す。なお、図5には、本発明電池A(炭素薄膜の膜厚:1.0 μm)及び比較電池B(炭素薄膜の膜厚:0 μm)の5

6

0サイクル目の容量維持率も示してある。

【0032】図5は、負極の表面に形成する炭素薄膜の膜厚と充放電サイクル特性の関係を、縦軸に容量維持率(%)を、また横軸に炭素薄膜の膜厚(μm)をとって示したグラフである。容量維持率が80%以下になった時点でもって一般に劣化電池と判断されることを考慮すれば、図5より、炭素薄膜の膜厚は、0.25~1.0 μm の範囲とすることが好ましいことが分かる。

【0033】上記実施例では、炭素薄膜をスパッタリングにより形成したが、化学蒸着法(CVD)等の他の方法により形成することももとより可能である。

【0034】

【発明の効果】本発明電池は、負極と高分子固体電解質との界面の接合性が良いので、充放電特性及び充放電サイクル特性に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で組み立てた扁平型の本発明電池(固体電解質二次電池)の断面図である。

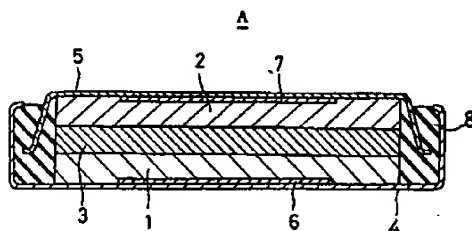
【図2】実施例で組み立てた本発明電池及び比較電池のアレニウスプロットである。

【図3】実施例で組み立てた本発明電池及び比較電池の充放電特性を示したグラフである。

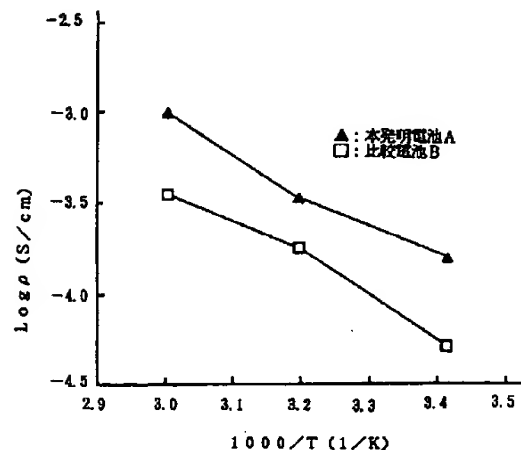
【図4】実施例で組み立てた本発明電池及び比較電池の充放電サイクル特性を示したグラフである。

【図5】負極の表面に形成する炭素薄膜の膜厚と充放電サイクル特性の関係を示したグラフである。

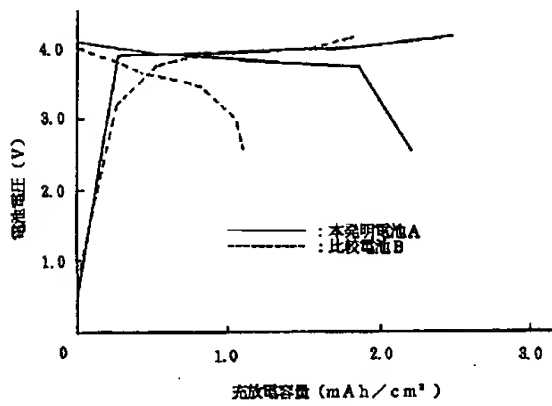
【図1】



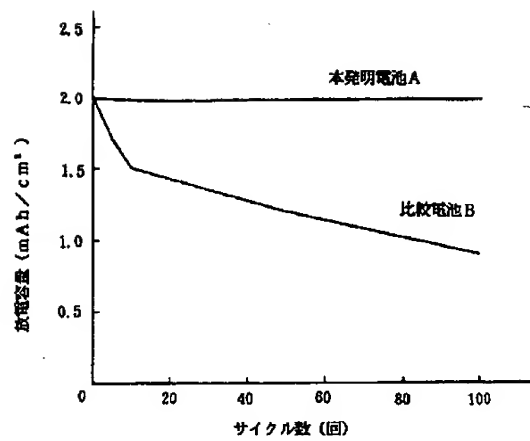
【図2】



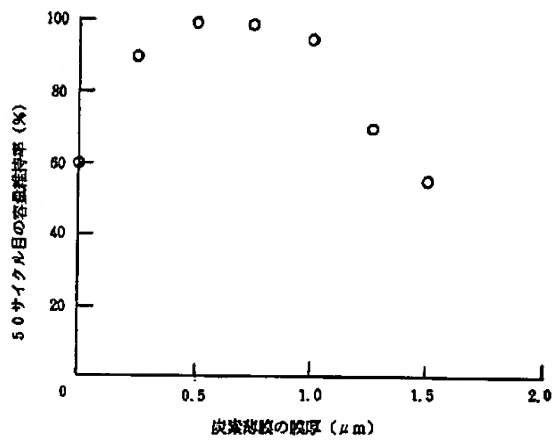
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 斎藤 俊彦
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-124597
(43)Date of publication of application : 17.05.1996

(51)Int.Cl. H01M 10/36
H01M 4/02

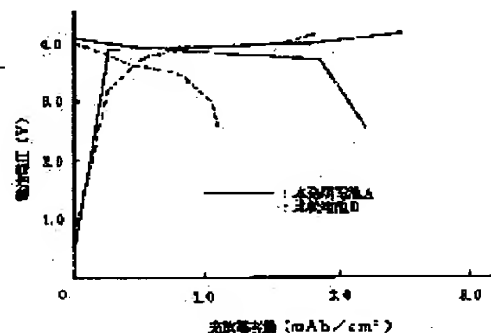
(21)Application number : 06-287323 (71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD
(22)Date of filing : 26.10.1994 (72)Inventor : JINNO MARUO
YAMAZAKI MIKIYA
NOGAMI MITSUZO
NISHIO KOJI
SAITO TOSHIHIKO

(54) SOLID ELECTROLYTIC SECONDARY CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a solid electrolytic secondary cell improving a charge/ discharge characteristic and charge/discharge cycle characteristic.

CONSTITUTION: In a solid electrolytic secondary cell comprising a positive electrode, negative electrode using a carbon material capable of storing/releasing a lithium ion to serve as the electrode material and a high polymer solid electrolyte, a lithium ion permeable carbon thin film is formed in a surface of the negative electrode. In this way, connectability of an interface between the negative electrode and the high polymer solid electrolyte is improved.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.02.2000
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):**(19)【発行国】**

日本国特許庁 (J P)

(19)[ISSUING COUNTRY]

Japan Patent Office (JP)

(12)【公報種別】

公開特許公報 (A)

(12)[GAZETTE CATEGORY]

Laid-open Kokai Patent (A)

(11)【公開番号】

特開平 8 - 1 2 4 5 9 7

(11)[KOKAI NUMBER]Unexamined Japanese Patent (1996-124597)
Heisei 8-124597**(43)【公開日】**平成 8 年 (1 9 9 6) 5 月 1 7
日 (1996.5.17)**(43)[DATE OF FIRST PUBLICATION]****(54)【発明の名称】**

固体電解質二次電池

(54)[TITLE of the Invention]

Solid-electrolyte secondary cell

(51)【国際特許分類第 6 版】H01M 10/36 A
4/02 D**(51)[IPC Int. Cl. 6]**H01M 10/36 A
4/02 D**【審査請求】** 未請求**[REQUEST FOR EXAMINATION]** No**【請求項の数】** 5**[NUMBER OF CLAIMS]** 5**【出願形態】** F D**[FORM of APPLICATION]** Electronic**【全頁数】** 5**[NUMBER OF PAGES]** 5**(21)【出願番号】**

特願平 6 - 2 8 7 3 2 3

(21)[APPLICATION NUMBER]Japanese Patent Application (1994-287323)
Heisei 6-287323

(22) 【出願日】 (22)[DATE OF FILING]
平成6年(1994)10月26日 (1994.10.26)

(71) 【出願人】 (71)[PATENTEE/ASSIGNEE]

【識別番号】 [ID CODE]
000001889 000001889

【氏名又は名称】 [NAME OR APPELLATION]
三洋電機株式会社 Sanyo Electric Co., Ltd.

【住所又は居所】 [ADDRESS or DOMICILE]
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72) 【発明者】 (72)[INVENTOR]

【氏名】 [NAME OR APPELLATION]
神野 丸男 Maruo Jinno

【住所又は居所】 [ADDRESS or DOMICILE]
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三洋電機株式会社内

(72) 【発明者】 (72)[INVENTOR]

【氏名】 [NAME OR APPELLATION]
山崎 幹也 Yamazaki Mikiya

【住所又は居所】 [ADDRESS or DOMICILE]
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

番 5 号 三洋電機株式会社内

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]

野上 光造

Nogami Mitsuzo

【住所又は居所】

[ADDRESS or DOMICILE]

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5
番 5 号 三洋電機株式会社内

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]

西尾 晃治

Nishio Koji

【住所又は居所】

[ADDRESS or DOMICILE]

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5
番 5 号 三洋電機株式会社内

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】

[NAME OR APPELLATION]

斎藤 俊彦

Saito Toshihiko

【住所又は居所】

[ADDRESS or DOMICILE]

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5
番 5 号 三洋電機株式会社内

(74)【代理人】

(74)[AGENT]

【弁理士】

[PATENT ATTORNEY]

【氏名又は名称】

松尾 智弘

[NAME OR APPELLATION]

Matsuo Tomohiro

(57) 【要約】

(57)[ABSTRACT of the Disclosure]

【構成】

正極と、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な炭素材料を電極材料とする負極と、高分子固体電解質とを備えた固体電解質二次電池であって、前記負極の表面にリチウムイオン透過性の炭素薄膜が形成されている。

[CONSTITUTION]

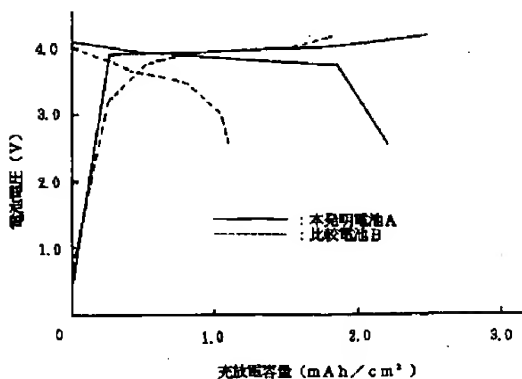
It is the solid-electrolyte secondary cell equipped with the positive electrode, the negative plate which makes an electrode material occlusion and the carbon material which can be discharged for a lithium ion, and the solid polymer electrolyte, comprised such that the carbon thin film of a lithium ionic permeability is formed in the surface of said negative plate.

【効果】

負極と高分子固体電解質との界面の接合性が良いので、充放電特性及び充放電サイクル特性に優れる。

[ADVANTAGE]

Since bondability of the boundary surface of a negative plate and a solid polymer electrolyte is good, it is excellent in charge-and-discharge characteristics and charge-and-discharge cycle characteristics.



Vertical axis: Cell voltage

Horizontal axis: Charge-and-discharge capacity

Solid line: battery A of this invention

Broken line: Comparison battery B

【特許請求の範囲】**[CLAIMS]****【請求項 1】**

正極と、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な炭素材料を電極材料とする負極と、高分子固体電解質とを備えた固体電解質二次電池であって、前記負極の表面にリチウムイオン透過性の炭素薄膜が形成されていることを特徴とする固体電解質二次電池。

[CLAIM 1]

A solid-electrolyte secondary cell comprising a solid-electrolyte secondary cell equipped with a positive electrode, a negative plate which makes an electrode material occlusion and a carbon material which can be discharged for a lithium ion, and a solid polymer electrolyte, in which a carbon thin film of a lithium ionic permeability is formed in the surface of said negative plate.

【請求項 2】

前記炭素薄膜が非晶質な炭素からなる薄膜である請求項 1 記載の固体電解質二次電池。

[CLAIM 2]

The solid-electrolyte secondary cell of Claim 1 which is the thin film which said carbon thin film turns into from an amorphous carbon.

【請求項 3】

前記非晶質な炭素からなる薄膜の膜厚が 0.25～1.0 μm である請求項 2 記載の固体電解質二次電池。

[CLAIM 3]

The solid-electrolyte secondary cell of Claim 2 which is the film thickness of 0.25 to 1.0 micrometer of a thin film which consists of said amorphous carbon.

【請求項 4】

前記高分子固体電解質が、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド又はポリエチレンイミンに、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、ヘキサフ

[CLAIM 4]

The solid-electrolyte secondary cell in any one of Claim 1-3 with which said solid polymer electrolyte mixes the lithium salt of a fluorine-containing Lewis' acid chosen as the polyethylene oxide, the polypropylene oxide, or

ルオロリン酸リチウム、テトラフルオロホウ酸リチウム、ヘキサフルオロアンチモン酸リチウム及びヘキサフルオロヒ酸リチウムから選ばれたフッ素含有ルイス酸のリチウム塩、又は、過塩素酸リチウムを混合したものである請求項1～3のいずれかに記載の固体電解質二次電池。

the polyethylene imine from trifluoromethansulfonic acid lithium, hexafluoro-phosphate lithium, a lithium tetrafluoroborate, hexafluoro antimonioic-acid lithium, and hexafluoro acid lithium, or a lithium perchlorate.

【請求項5】

前記高分子固体電解質が非プロトン性の溶媒を含有するゲル状固体電解質である請求項1～3のいずれかに記載の固体電解質二次電池。

[CLAIM 5]

The solid-electrolyte secondary cell in any one of Claim 1-3 which is the gel-form solid electrolyte to which said solid polymer electrolyte contains an aprotic solvent.

【発明の詳細な説明】**[DETAILED DESCRIPTION of the INVENTION]****【0001】****[0001]****【産業上の利用分野】**

本発明は、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な炭素材料を電極材料とする負極を備えた固体電解質二次電池に係わり、詳しくは、充放電特性及び充放電サイクル特性に優れた固体電解質二次電池を提供することを目的とした、負極と固体電解質との接合性（密着性）の改良に関する。

[INDUSTRIAL APPLICATION]

This invention relates to improvement of bondability (adhesiveness) of the negative plate and solid electrolyte for particularly providing the solid-electrolyte secondary cell which was excellent in charge-and-discharge characteristics and charge-and-discharge cycle characteristics with respect to the solid-electrolyte secondary cell equipped with the negative plate which makes an electrode material occlusion and the carbon material which can be discharged for a lithium ion.

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

近年、液体電解質に代えて固体電解質を使用した固体電解質二次電池が、液洩れの心配が無く、ポジションフリーであることから、注目されている。

[0002]

[PRIOR ART and PROBLEM to be solved]

In recent years, it has been observed that with The solid-electrolyte secondary cell which uses a solid electrolyte instead of a liquid electrolyte There are no worries about a liquid leak and they are position free.

【0003】

しかしながら、固体電解質の導電率は液体電解質のそれに比べて格段低い。また、固体電解質は、電極、とりわけ負極との接合性が良くないために、両者の界面の抵抗が大きく、しかも充放電サイクルを繰り返すとこの界面に不純物が次第に蓄積して、この抵抗がさらに大きくなる。

[0003]

However, the electric conductivity of a solid electrolyte is markedly low compared with that of a liquid electrolyte.

Moreover, a solid electrolyte, since bondability of an electrode, especially a negative plate, is not good, if the resistance of both boundary surface is strong and moreover repeats a charge-and-discharge cycle, an impurity will be gradually accumulated in this boundary surface, and this resistance further becomes bigger.

【0004】

最近、固体電解質の導電率については、ゲル化などによりかなり改善されてきているが、固体電解質と負極との接合性については、未だ有効な改善策が見出されていない。

[0004]

Recently, about the electric conductivity of a solid electrolyte, it has improved considerably according to a gelling etc.

However, the still effective remedy is not discovered about bondability of a solid electrolyte and a negative plate.

【0005】

このため、従来の炭素材料を負極材料とする固体電解質二次電池は、充放電特性、とりわけ大

[0005]

For this reason, the solid-electrolyte secondary cell which makes the conventional carbon material negative-plate material is considerably

電流での充放電特性、及び充放電サイクル特性が液体電解質を使用したこの種の二次電池に比べてかなり劣っており、このことが固体電解質二次電池の実用化を図る上での大きなネックになっていた。

inferior compared with charge-and-discharge characteristics and this kind with which the charge-and-discharge characteristics and charge-and-discharge cycle characteristics in a heavy current used the liquid electrolyte of secondary cell especially, it became a big neck when this attains utilization of a solid-electrolyte secondary cell.

【0006】

本発明は、以上の事情に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、充放電特性及び充放電サイクル特性に優れた固体電解質二次電池を提供するにある。

[0006]

This invention was taken into consideration with the above situation and made, comprised such that the place made into the objective is to provide the solid-electrolyte secondary cell which was excellent in charge-and-discharge characteristics and charge-and-discharge cycle characteristics.

【0007】

【課題を解決するための手段】
上記目的を達成するための本発明に係る固体電解質二次電池（以下、「本発明電池」と称する。）は、正極と、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な炭素材料を電極材料とする負極と、高分子固体電解質とを備えた固体電解質二次電池であって、前記負極の表面にリチウムイオン透過性の炭素薄膜が形成されてなる。

[0007]**[MEANS to solve the Problem]**

The solid-electrolyte secondary cell based on this invention for attaining the above-mentioned objective (the "this invention battery" is called hereafter.)

This is the solid-electrolyte secondary cell equipped with the positive electrode, the negative plate which makes an electrode material occlusion and the carbon material which can be discharged for a lithium ion, and the solid polymer electrolyte, comprised such that it comes to form the carbon thin film of a lithium ionic permeability in the surface of said negative plate.

【0008】

本発明電池の正極は、リチウムイオンを繰り返し吸蔵及び放出することが可能なものであれば特に限定されない。かかる正極に使用する活物質としては、リチウム含有マンガン酸化物 (LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 など); リチウム含有ニッケル酸化物 (LiNiO_2 など); リチウム含有コバルト酸化物 (LiCoO_2 など); マンガン、ニッケル及びコバルトの遷移金属を少なくとも2種含有するリチウム含有遷移金属複合酸化物 ($\text{Li}_2\text{NiCoO}_4$ など) が例示される。

[0008]

The positive electrode of this invention battery repeats a lithium ion, and in particular if it is occlusion and the thing which can be discharged, it will not be limited.

As an active material used for this positive electrode, they are lithium containing manganese oxides (LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , etc.); Lithium containing nickel oxides (LiNiO_2 etc.); Lithium containing cobalt oxides (LiCoO_2 etc.); It illustrates lithium containing transition-metal complex oxide ($\text{Li}_2\text{NiCoO}_4$ etc.) which carries out at least 2 type containing of the transition metal of manganese, nickel, and cobalt.

【0009】

負極の電極材料として使用するリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な炭素材料としては、黒鉛、コークス、有機物焼成体などの結晶質な炭素が好適なものとして挙げられ、容量が大きい点で黒鉛が特に好ましい。

[0009]

Considering the lithium ion used as an electrode material of a negative plate as occlusion and a carbon material which can be discharged, crystalline carbons, such as black lead, coke, and an organic substance baked object, are mentioned as a suitable thing, black lead is especially preferable at the point that a capacity is large.

【0010】

負極の表面に形成する炭素薄膜は、特に限定されないが、膜の平坦性に優れるとともに、リチウムイオンの透過性に優れる非晶質な炭素 (アモルファスな炭素) からなる薄膜が好ましい。この理由は、結晶質な炭素から

[0010]

In particular the carbon thin film formed on the surface of a negative plate is not limited.

However, while being excellent in membranous flatness, the thin film which consists of an amorphous carbon (amorphous carbon) which is excellent in the permeability of a lithium ion is desirable.

なる薄膜は表面の平坦性にやや劣るので、非晶質な炭素に比べて高分子固体電解質との接合性が良くないとともに、充放電時に結晶質な炭素の層間にリチウムがインターカレートして蓄積され、炭素薄膜の表面にリチウムが電析してデンドライトが生じる虞れがあるからである。

The thin film which this reason becomes from a crystalline carbon is a little inferior to surface flatness.

Therefore, while bondability with a solid polymer electrolyte is not good compared with an amorphous carbon, lithium is intercalated and accumulated in the interlayer of a crystalline carbon at the time of a charge and discharge, it is because there is a possibility that lithium may carry out an electrocrystallization to the surface of a carbon thin film, and a dendrite may arise.

【0011】

非晶質な炭素で炭素薄膜を形成する場合の炭素薄膜の好適な膜厚は0.25～1.0 μm である。炭素薄膜の膜厚がこの範囲を外れると、後記する実施例にみるように、充放電サイクル特性が悪くなる。

[0011]

The suitable film thickness of the carbon thin film in the case of forming a carbon thin film with an amorphous carbon are 0.25 to 1.0 micrometer.

If the film thickness of a carbon thin film remove from this range, charge-and-discharge cycle characteristics will worsen so that it may see in the Example which carries out a postscript.

【0012】

上記高分子固体電解質 (Polymer Electrolyte) の代表的なものとしては、ポリエチレンオキシド (PEO)、ポリプロピレンオキシド (PPO)、ポリエチレンイミン (PEI) 等の高分子化合物に、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム (LiCF_3SO_3)、ヘキサフルオリン酸リチウム (LiPF_6)、テトラフルオロホウ酸リチウム (LiBF_4)、ヘキサフルオアンチモン酸リチウム (LiS

[0012]

As a typical thing of the above-mentioned solid polymer electrolyte (Polymer Electrolyte), to high molecular compounds, such as a polyethylene oxide (PEO), a polypropylene oxide (PPO), and a polyethylene imine (PEI), trifluoro methansulfonic acid lithium (LiCF_3SO_3), hexafluoro-phosphate lithium (LiPF_6), lithium tetrafluoroborate (LiBF_4), hexafluoro antimononic-acid lithium (LiSbF_6), what mixed lithium hexafluoro arsenate (LiAsF_6) etc. (the lithium salt or lithium perchlorate (LiClO_4) of a fluorine-containing Lewis' acid) is mentioned. However, it is not limited in particular to these.

b F₆), ヘキサフルオロヒ酸リチウム (LiAsF₆) 等のフッ素含有ルイス酸のリチウム塩又は過塩素酸リチウム (LiClO₄) を混合したものが挙げられるが、特にこれらに限定されない。

【0013】

上記高分子固体電解質に、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル等の非プロトン性の溶媒を含浸させて、ゲル化してもよい。ゲル化により高分子固体電解質の導電率を高めることができる。

[0013]

The above-mentioned solid polymer electrolyte is made to impregnate aprotic solvent, such as a propylene carbonate, an ethylene carbonate, a (gamma)-butyrolactone, a dimethyl carbonate, dimethyl sulfoxide, and acetonitrile. And it may gelatinize.

A gelling can raise the electric conductivity of a solid polymer electrolyte.

【0014】

【作用】

炭素材料を電極材料とする表面に凹凸を有する負極の該表面にリチウムイオン透過性の炭素薄膜が形成されて該表面が平坦化されているので、負極と高分子固体電解質との接合性乃至密着性が向上し、両者の界面の抵抗が小さくなる（充放電特性の向上）。また、両者の界面に不純物（抵抗体）が生成しにくくなるため、充放電を繰り返しても両者の界面の抵抗が増大しにくく

[0014]

[OPERATION]

The carbon thin film of a lithium ionic permeability is formed in this surface of the negative plate which has a concavity and convexity on the surface which makes a carbon material an electrode material, and it planarizes this surface.

Therefore, bondability or adhesiveness of a negative plate and a solid polymer electrolyte improves, the resistance of both boundary surface becomes smaller (improvement of charge-and-discharge characteristics).

Moreover, since it is difficult to generate an

なる（充放電サイクル特性の向上）。

impurity (resistor) to both boundary surface, even if it repeats a charge and discharge, the resistance of both boundary surface stops being able to increase easily (improvement of charge-and-discharge cycle characteristics).

【0015】

[0015]

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

[EXAMPLES]

Hereafter, this invention is further demonstrated in detail based on an Example.

However, this invention is not limited to the following Example at all, in the range which does not alter the summary, can be altered suitably and can be implemented.

【0016】（実施例）

[0016] (Example)

【正極の作製】

正極活物質としてのコバルト酸リチウム (LiCoO_2) 粉末と、導電剤としての炭素粉末と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、重量比 85:10:5 で混合し、得られた混合物をドクターブレード法にて正極集電体（フェライト系ステンレス鋼）に塗布した後、 150°C で2時間乾燥して厚さ約 $90\mu\text{m}$ 、直径 10 mm の円形フィルム状の正極を作製した。

[Production of a positive electrode]

The lithium-cobaltate (LiCoO_2) powder as a positive electrode active material, the carbon powder as an electroconductive medicine, and the polyvinylidene fluoride as a binder are mixed by the weight ratio 85:10:5, after applying the obtained blend to a positive-electrode collector (ferritic stainless steel) in a doctor blade method, it dried by 150°C for 2 hours, and the positive electrode of the shape of a circular film of about 90 micrometer in thickness and diameter 10 mm was produced.

【0017】

[0017]

【負極の作製】

黒鉛粉末（平均粒径：10 μm ）と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、重量比95:5で混合し、得られた混合物をドクターブレード法にて負極集電体（フェライト系ステンレス鋼）に塗布した後、150°Cで2時間乾燥して厚さ約70 μm 、直径10mmの円形フィルム状の負極を作製した。

[Production of a negative plate]

A graphite powder (average particle diameter: 10 micrometer) and the polyvinylidene fluoride as a binder are mixed by the weight ratio 95:5, after applying the obtained blend to a negative-plate collector (ferritic stainless steel) in a doctor blade method, it dried by 150°C for 2 hours, and the negative plate of the shape of a circular film of about 70 micrometer in thickness and diameter 10 mm was produced.

graphite

【0018】

次いで、下記の表1に示す条件でスパッタリングを行って、負極の表面に非晶質な炭素からなる膜厚1.0 μm の炭素薄膜を形成した。

[0018]

Subsequently, it sputtered on the conditions shown in the following table 1, and the carbon thin film with a film thickness of 1.0 micrometer which consist of an amorphous carbon on the surface of a negative plate was formed.

Carbon

【0019】

[0019]

【表1】

[TABLE 1]

到達真空度	2×10^{-7} Torr
Arガス圧	1.5×10^{-2} Torr
基板温度	室温
RFパワー	100W
スパッタリングレート	120 Å/分

Column 1: attained degree of vacuum, Ar gas pressure, Substrate temperature, RF power, Sputtering rate,

Column 2: Room temperature

【0020】

[0020]

【高分子固体電解質の作製】

エチレンカーボネート400mlとジメチルカーボネート600mlとの混合溶媒1000mlに LiClO_4 を1モル溶かした溶液3重量部に、ポリエチレンオキシド1重量部を浸漬して、厚さ約100 μm 、直径10mmの円形フィルム状の高分子固体電解質（ゲル状固体電解質）を作製した。

[Production of a solid polymer electrolyte]

To 3 weight-parts of solution that dissolved 1 mol of LiClO_4 in 1000 ml of mixed solvents of ethylene carbonate 400 ml and dimethyl carbonate 600 ml, 1 weight-part of polyethylene oxides is immersed, and the solid polymer electrolyte (gel-form solid electrolyte) of the shape of a circular film of about 100 micrometers in thickness and diameter 10 mm was produced.

【0021】

[0021]

【電池の作製】

上記の正極、負極及び高分子固体電解質を使用して扁平型の本発明電池A（固体電解質二次電池）を組み立てた（電池寸法：厚さ1.6mm、直径20mm）。

[Production of a battery]

Using a positive electrode, the above-mentioned negative plate, and the above-mentioned solid polymer electrolyte, this flat type invention battery A (solid-electrolyte secondary cell) was assembled (battery dimension: thickness 1.6 mm, diameter 20 mm).

【0022】

[0022]

図1は、組み立てた本発明電池Aを模式的に示す断面図であり、図示の本発明電池Aは、正極1、負極2、これら両電極1、2を互いに離間する高分子固体電解質3、正極缶4、負極缶5、正極集電体6、負極集電体7及びポリプロピレン製の絶縁パッキング8などからなる。

FIG. 1 is a sectional drawing which shows prototypically the assembled battery A of this invention.

This invention battery A of illustration consists of a positive electrode 1, a negative plate 2, a solid polymer electrolyte 3 which separates these electrodes 1 and 2 mutually, a positive pole can 4, a negative pole can 5, the positive-electrode collector 6, a negative-plate collector 7, and

insulated packings 8 made from polypropylene.

【0023】

正極1及び負極2は、高分子固体電解質3を介して対向して正負両極缶4、5が形成する電池ケース内に収納されており、正極1は正極集電体6を介して正極缶4に、また負極2は負極集電体7を介して負極缶5に接続され、電池内部に生じた化学エネルギーを正極缶4及び負極缶5の両端子から電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

[0023]

It accommodates the positive electrode 1 and the negative plate 2 in the battery case which it opposes through a solid polymer electrolyte 3, and the positive-and/or-negative two-poles jars 4 and 5 form, a positive electrode 1 is connected to a positive pole can 4 through the positive-electrode collector 6, and a negative plate 2 is connected to a negative pole can 5 through the negative-plate collector 7, and the chemical energy produced inside the battery can be taken out now from the both terminals of a positive pole can 4 and a negative pole can 5 to the exterior as an electrical energy.

【0024】

(比較例) 負極の表面に炭素薄膜を形成しなかったこと以外は実施例と同様にして、比較電池Bを組み立てた。

[0024]

(Comparative Example)

It is made to be the same as that of an Example except having not formed a carbon thin film on the surface of the negative plate, the comparison battery B was assembled.

【0025】

〈アレニウスプロット〉本発明電池A及び比較電池Bの充電状態(負極に C_6Li が生成した状態)におけるアレニウスプロットを図2に示す。図2は、縦軸に導電率 ρ (S/cm)の常用対数($\log \rho$)を、また横軸に $1000/T$ (T: 絶対温度)をとって示したものである。図2に示すように、負極の表面

[0025]

<Arrhenius plot>

The arrhenius plot in the charging state (state which C_6Li generated to the negative plate) of this invention battery A and the comparison battery B is shown in FIG. 2.

FIG. 2 took and showed the common logarithm ($\log (\rho)$) of an electric conductivity (ρ) (S/cm) to the vertical axis, and took and showed $1000/T$ (T: absolute temperature) on the horizontal axis.

に炭素薄膜を形成した本発明電池Aは、負極の表面に炭素薄膜を形成しなかった比較電池Bに比べて、測定温度にかかわらず導電率が総じて高い。これは、炭素薄膜の形成により、負極と高分子固体電解質との界面の抵抗が減少したためと考えられる。

【0026】

〈各電池の充放電特性〉本発明電池A及び比較電池Bを、温度25°Cにて、電流密度500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で4.20Vまで充電した後、電流密度500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で2.50Vまで放電して、各電池の充放電特性を調べた。結果を図3に示す。

【0027】

図3は、各電池の充放電特性を、縦軸に電池電圧(V)を、また横軸に充放電容量(mAh/cm^2)をとって示したグラフである。図3より、本発明電池Aは比較電池Bに比べて、充放電特性に優れていることが分かる。

As shown in FIG. 2, compared with the comparison battery B which did not form a carbon thin film on the surface of the negative plate, this invention battery A in which the carbon thin film was formed on the surface of the negative plate is not concerned with a Measurement temperature, but its electric conductivity is high generally.

According to formation of a carbon thin film, since the resistance of the boundary surface of a negative plate and a solid polymer electrolyte reduced, this is considered.

[0026]

<Charge-and-discharge characteristics of each battery>

After charging this invention battery A and the comparison battery B to 4.20V at temperature 25°C and current-density 500 micronA/cm, it discharges to 2.50V by, current-density 500 micronA/cm.

The charge-and-discharge characteristics of each battery were investigated.

The result is shown in FIG. 3.

[0027]

FIG. 3 is the diagrammatic chart which the cell voltage (V) was taken along the ordinate, and it took the charge-and-discharge capacity (mAh/cm^2) along the horizontal axis, and showed the charge-and-discharge characteristics of each battery.

FIG. 3 shows that this invention battery A is excellent in charge-and-discharge characteristics compared with the comparison battery B.

【0028】

〈各電池の充放電サイクル特性〉本発明電池A及び比較電池Bについて、温度 25°C にて、電流密度 $500\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で 4.20V まで充電した後、電流密度 $500\mu\text{A}/\text{cm}^2$ で 2.50V まで放電する工程を1サイクルとする充放電サイクル試験を行い、各電池の充放電サイクル特性を調べた。結果を図4に示す。

【0029】

図4は、各電池の充放電サイクル特性を、縦軸に放電容量(mAh/cm^2)を、また横軸にサイクル数(回)をとって示したグラフである。図4より、本発明電池Aは、比較電池Bに比べて、充放電サイクル特性に優れていることが分かる。

【0030】

〈炭素薄膜の膜厚と充放電サイクル特性の関係〉負極の表面に形成する炭素薄膜の膜厚を、 $0.25\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ 、 $0.75\mu\text{m}$ 、 $1.25\mu\text{m}$ 又は $1.5\mu\text{m}$ としたこと以外は実施例と同様にして、固体電解質二次電池を作製した。

[0028]

<Charge-and-discharge cycle characteristics of each battery>

About this invention battery A and the comparison battery B, with temperature 25°C , after charging to 4.20V by, current-density $500\mu\text{A}/\text{cm}^2$, with current-density $500\mu\text{A}/\text{cm}^2$, the charge-and-discharge cycle which makes 1 cycle the process which discharges to 2.50V is examined, the charge-and-discharge cycle characteristics of each battery were investigated.

A result is shown in FIG. 4.

[0029]

FIG. 4 is the diagrammatic chart which took and showed the charge-and-discharge cycle characteristics of each battery, and took and showed the discharge capacity (mAh/cm^2) to the vertical axis, and took and showed the number of cycles (time) on the horizontal axis.

FIG. 4 shows that this invention battery A is excellent in charge-and-discharge cycle characteristics compared with the comparison battery B.

[0030]

<The film thickness of a carbon thin film, and the relationship of charge-and-discharge cycle characteristics>

The film thickness of the carbon thin film formed on the surface of a negative plate are made to be the same as that of an Example except having been referred to as $0.25\mu\text{m}$, $0.5\mu\text{m}$, $0.75\mu\text{m}$, $1.25\mu\text{m}$, $1.5\mu\text{m}$.

or 1.5 micrometer, the solid-electrolyte secondary cell was produced.

【0031】

次いで、先と同じ条件の充放電サイクル試験を行って、各電池の初期容量に対する50サイクル目の容量維持率(%)を求めた。結果を図5に示す。なお、図5には、本発明電池A(炭素薄膜の膜厚: 1.0 μm)及び比較電池B(炭素薄膜の膜厚: 0 μm)の50サイクル目の容量維持率も示してある。

【0032】

図5は、負極の表面に形成する炭素薄膜の膜厚と充放電サイクル特性の関係を、縦軸に容量維持率(%)を、また横軸に炭素薄膜の膜厚(μm)をとって示したグラフである。容量維持率が80%以下になった時点でもって一般に劣化電池と判断されることを考慮すれば、図5より、炭素薄膜の膜厚は、0.25～1.0 μm の範囲とすることが好ましいことが分かる。

【0033】

[0031]

Subsequently, the charge-and-discharge cycle of the same conditions as the point was examined, and it found for the 50-cycle capacity maintenance percentage (%) with respect to the initial-stage capacity of each battery.

A result is shown in FIG. 5.

In addition, in FIG. 5, 50-cycle capacity maintenance factor of this invention battery A (film thickness of a carbon thin film: 1.0 micrometer) and the comparison battery B (film thickness of a carbon thin film: 0 micrometer) is also shown.

[0032]

FIG. 5 is the diagrammatic chart which took capacity maintenance percentage (%) along the ordinate, and took the film thickness (micrometer) of a carbon thin film along the horizontal axis, and showed the film thickness of a carbon thin film and the relationship of charge-and-discharge cycle characteristics which are formed on the surface of a negative plate.

If it considers that a capacity maintenance factor has by the point in time which became 80 % or less, and is generally judged to be a degradation battery, the film thickness of a carbon thin film are understood that it is desirable to consider as the range of 0.25 to 1.0 micrometer from FIG. 5.

[0033]

上記実施例では、炭素薄膜をスパッタリングにより形成したが、化学蒸着法（CVD）等の他の方法により形成することもより可能である。

In the above-mentioned Example, the carbon thin film was formed by sputtering.

However, it can do from a forming-by other procedure, such as chemical vapor deposition (CVD), peach.

【0034】

[0034]

【発明の効果】

本発明電池は、負極と高分子固体電解質との界面の接合性が良いので、充放電特性及び充放電サイクル特性に優れる。

[ADVANTAGE of the Invention]

Since this invention battery has good bondability of the boundary surface of a negative plate and a solid polymer electrolyte, it is excellent in charge-and-discharge characteristics and charge-and-discharge cycle characteristics.

【図面の簡単な説明】

[BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS]

【図1】

実施例で組み立てた扁平型の本発明電池（固体電解質二次電池）の断面図である。

[FIG. 1]

It is sectional drawing of this invention battery (solid-electrolyte secondary cell) of a flat type assembled in the Example.

【図2】

実施例で組み立てた本発明電池及び比較電池のアレニウスプロットである。

[FIG. 2]

It is the arrhenius plot of this invention battery assembled in the Example, and a comparison battery.

【図3】

実施例で組み立てた本発明電池及び比較電池の充放電特性を示したグラフである。

[FIG. 3]

It is the diagrammatic chart which showed the charge-and-discharge characteristics of this invention battery assembled in the Example, and a comparison battery.

【図 4】

実施例で組み立てた本発明電池及び比較電池の充放電サイクル特性を示したグラフである。

[FIG. 4]

It is the diagrammatic chart which showed the charge-and-discharge cycle characteristics of this invention battery assembled in the Example, and a comparison battery.

【図 5】

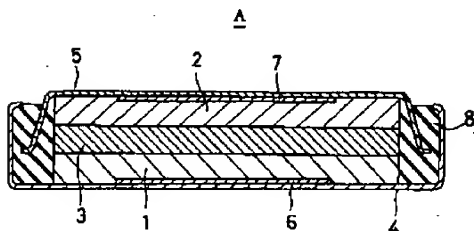
負極の表面に形成する炭素薄膜の膜厚と充放電サイクル特性の関係を示したグラフである。

[FIG. 5]

It is the diagrammatic chart which showed the film thickness of a carbon thin film and the relationship of charge-and-discharge cycle characteristics which are formed on the surface of a negative plate.

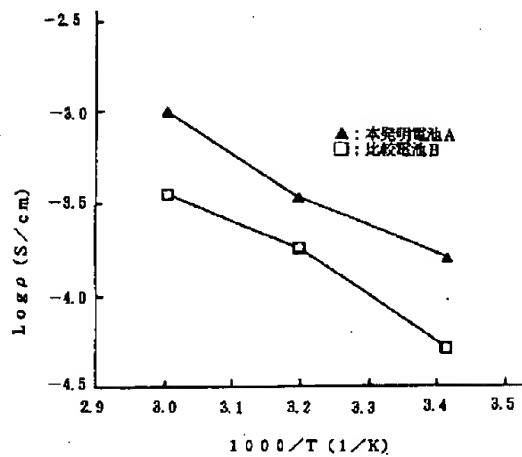
【図 1】

[FIG. 1]



【図 2】

[FIG. 2]

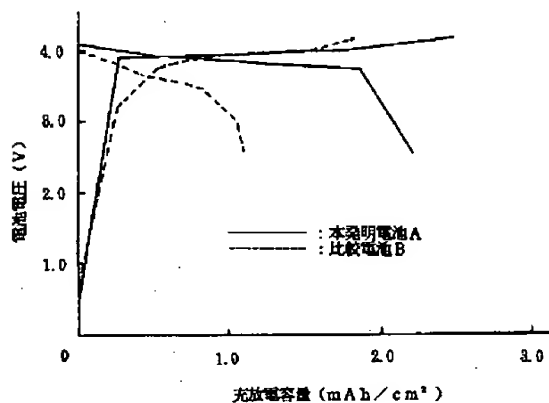


Black triangle: Battery A of this invention

Uncolored square: Comparative battery B

【図 3】

[FIG. 3]



Vertical: Cell voltage

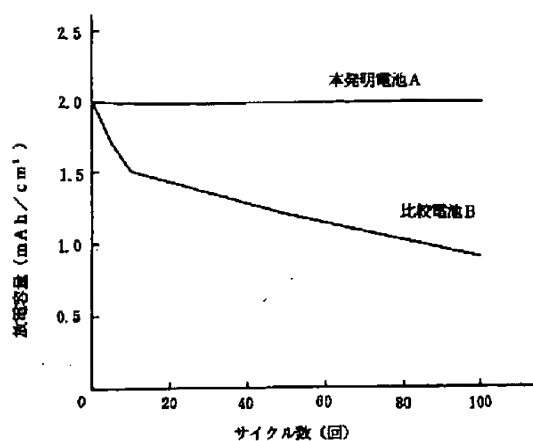
Horizontal axis: Charge-and-discharge capacity

Solid line: battery A of this invention

Broken line: Comparison battery B

【図 4】

[FIG. 4]



Vertical axis: Discharge capacity

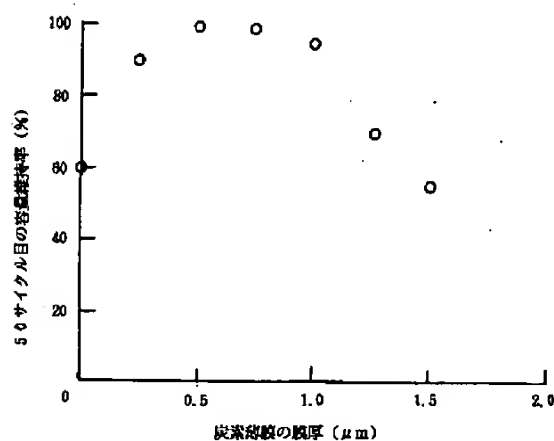
Horizontal axis: The number of cycles (time)

Top curve: Battery A of this invention

Bottom curve: Comparative battery B

【図 5】

[FIG. 5]



50-cycle capacity maintenance factor

Film thickness of a carbon thin film



DERWENT TERMS AND CONDITIONS

Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

["WWW.DERWENT.CO.UK"](http://WWW.DERWENT.CO.UK) (English)

["WWW.DERWENT.CO.JP"](http://WWW.DERWENT.CO.JP) (Japanese)